

分子筛的应用

用分子筛回收氮氢混合气中的氨

化工系 朱 敏

一般小氮肥厂,合成塔出口气体中氨含量约为9-10%,经过氨冷凝器,氨分离器,进入循环机时,气体中氨含量约为2-3%,所以氨净值为7-8%。

本实验试用分子筛回收合成塔进口气体中残余的约2-3%的氨,以减少循环气量,节省动力,提高氨净值增加合成氨产量。

分子筛又名泡沸石,是一种新型的性能良好的吸附剂,近年来在我国的石油、化工、冶金、电子技术及医药卫生等部门中得到广泛地应用。

分子筛本身是一种极性的离子结构,它对于极性分子具有选择吸附能力。而在合成塔进出口混合气体中有 N_2 、 H_2 、 NH_3 及少量 CH_4 ,其中仅 NH_3 分子具有极性,其它分子没有极性,这样就使分子筛能够较好的选择吸附氨。

若使含氨2-3%的氮氢混合气,经过分子筛塔,其中氨被选择吸附,分子筛塔出口气体中几乎没有氨出现,直到分子筛塔吸附氨接近饱和,开始在分子筛塔出口处有氨出现,这时叫做“破过”。可考虑使用两个分子筛塔,当第一号分子筛塔吸附氨接近饱和,即达到破过点,可使含氨的氮氢混合气进入第二号分子筛塔,第一号分子筛塔再生备用。再生出来的氨可回收之。

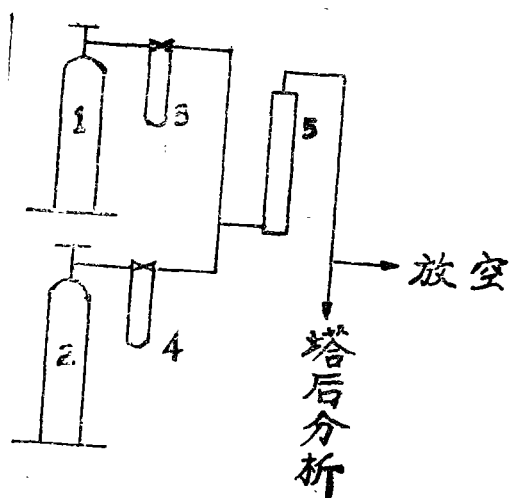
为此,进行了两方面的实验,一方面在实验室做分子筛吸附氨的实验,测定了各种型号分子筛吸附氨的饱和吸附容量;另一方面到郑州化肥厂对现场气进行了实测,并测定了分子筛对现场气中氨的吸附情况,测出分子筛吸附氨的“破过吸附容量”。现分别叙述如下:

一、实 验 室 工 作

(一)对几种型号如A型、X型分子筛进行氨的吸附实验。并测定其饱和吸附容量。

本文对大连红光化工厂出产的3A、4A、5A及13X型分子筛以及开封化肥厂出产的汴A型分子筛共五种进行了吸附氨的实验。实验方法如下:

在实验室中,我们采用氨钢瓶和氢气铁瓶各通过流速计控制指示流量,配成含氨一定浓度的混合气体(混合气体中氨含量用硫酸中和法测定),通过分子筛塔。分子筛塔吸附氨的量即饱和吸附容量用重量法测定之(分子筛先经过活化处理,即在550-660℃脱水活化2小时)。流程如图一所示



图一 流程示意图

1、氢气钢瓶 2、氮气钢瓶
3、4、流速计 5、分子筛塔

用分析天平称取一定重量的分子筛，装入分子筛塔内，接到线路中，开始通入含一定浓度氮的混合气体，计时间，半小时称重之，直至恒重。所增加的重量为分子筛吸附氮的重量（饱和吸附容量—100克分子筛吸附氮的最大量称之为饱和吸附容量）。实验结果如表一：

几种型号分子筛吸附氮饱和和吸附容量 表一

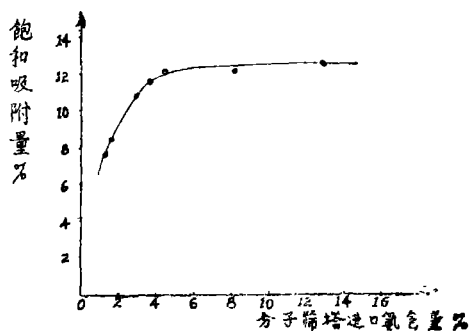
分子筛型号	吸附剂重量 (克)	吸附剂重+吸附量 (克)	饱和吸附容量% (100克吸附剂吸附氮重)
3A	0.3891	0.0410	10.5
4A	0.4039	0.0390	9.7
5A	0.4420	0.0412	9.3
13X	0.3219	0.0320	9.9
汴A	0.4348	0.0300	6.9

由实验结果看出，所测定几种分子筛吸附氮性能（饱和吸附容量）相近，这样就可以选择价格较便宜的4A型分子筛进行回收氮氢混合气中氮的实验，以便于工业上的应用。

（二）4A型分子筛回收氮氢混合气中氮的实验

我们选用4A型分子筛，观察在分子筛塔入口处混合气体中氮含量不同时，其饱和和吸附容量的情况，实验结果如图二所示：

由图二看出：（1）4A型分子筛在分子筛塔入口气体中氮含量不同时，饱和吸附容量不同，分子筛塔入口混合气体中氮含量低时，则饱和和吸附容量低，入口混合气中氮含



图二 分子筛塔入口氮含量对饱和和吸附容量

量高时,其饱和吸附容量增高,但很快趋于饱和,即分子筛塔入口混合气中氨含量继续增高,而饱和吸附容量变化不大。

(2)分子筛塔入口混合气中含氨2%时,其饱和吸附容量为9-10%,而含氨10%时,饱和吸附容量为11-12%,稍有增加。由此考虑,若分子筛塔装在氨合成塔出口气体中含氨10%处,能够节省动力、简化流程。但其饱和吸附容量比含氨2%时稍有增加。这样对含氨10%的混合气体进入分子筛塔,势必较快达到吸附饱和,造成两个分子筛塔切换再生频繁,操作不便。本实验目的主要使含氨2%混合气进入分子筛塔,目的是回收氨氢混合气中残余的约2-3%的氨,以期减少循环量,节省动力,增加合成塔进出口净值,提高合成氨产量。

(三)用粘土矿物合成分子筛进行吸附氨实验

分子筛是天然或合成的硅铝酸盐晶体,早在18世纪末期人们已经发现了某些天然矿物如泡沸石,菱沸石等,将其加热失去水分后,具有吸附性能。后来又发现了它有分子筛和离子交换等性能。所以分子筛的用途很广,但在合成分子筛过程中需要消耗大量烧碱、氢氧化铝、水玻璃等化工原料,对工业上普遍应用带来了一定困难。南京大学化学系在《中国科学》1973年第1期中报导了“用粘土矿物合成A型分子筛”。为了寻找廉价原料降低成本,作者采用南大的方法,用粘土合成分子筛并进行吸附氨试验。目前试做了三种粘土分子筛,吸附氨性能尚不稳定,尚需要进一步实验。

(四)分子筛的再生

分子筛吸附氨接近饱和时(分子筛塔出口处有氨出现)需要再生备用。吸附剂再生有下列几种方法:

i)减压法(真空脱附法)。

ii)加热法,加热吸附剂,温度上升,使被吸附成分脱附。

iii)置换法,用其他成分气体,把被吸附成分置换赶出。

在实验中,我们曾用置换法再生,用氢气置换已达吸附饱和的分子筛,初步置换结果,分子筛“劣化度”(100克吸附剂残存吸附质的重量)约为2-4%。加热置换再生将会降低分子筛劣化度,这方面工作尚待进行。

考虑到实际生产时分子筛塔是高压系统,当分子筛塔吸附氨达到饱和需要再生时,可通过阀门卸压,此时被吸附的氨因压力减小而析出,析出的氨可回收之。余下部分可通入热气置换出氨回收之。高压系统实验尚待进行。

二、现场实验

为了观察分子筛对化肥厂现场气体中氨的吸附情况,在郑州化肥厂对其合成氨塔进塔气(含氨2-3%)及循环气(含氨5-6%)进行了实测。

流程简述如下:进塔气(或循环气)经过流速计指示流量,进入已知重量的分子筛塔,计时间,在分子筛塔出口处用0.1N_{H₂SO₄}溶液加入甲基橙指示剂,指示破过点(即分子筛塔出口处有氨出现时)。当指示剂变色,计时间。

实验结果如表二、表三所示:

4 A型分子筛吸附合成氨塔进塔气中氨“破过吸附容量”

表二

进塔气：氨含量2—3%

分子筛重量 (克)	进塔气流速 (毫升/分)	破过时间(分) (通入气体时间至 破过时间)	破过吸附容量 (%)
4.2	250	54	7.5
7.2	250	88	7.1
10.0	250	152	8.1

4 A型分子筛吸附循环气中氨“破过吸附容量”

表三

循环气：氨含量5—6%

分子筛重量 (克)	循环气流速 (毫升/分)	破过时间 (分)	破过吸附容量 (%)
4.2	250	28	7.7
6.5	270	38	7.3
8.0	270	45	7.6
10.0	290	60	8.0

注1)以上结果是分子筛活化近三个月后做的数据,结果稍偏低。

2)此均系常压下实验,高压下吸附容量将增大。

小 结

一般小氮肥厂,合成塔工作压力 150 kg/cm^2 下,合成塔出口气体中氨含量约为9-10%,经过氨冷,氨分离再进入合成塔气体中残余的氨含量为2-3%,净值为7-8%,我们试用分子筛回收氮氢混合气中残余的约2-3%的氨,以期减少循环气量、节省动力、增加合成塔进出口净值,提高合成氨产量。

初步实验结果表明,所试验过的3A、4A、5A、13X及汴A型五种分子筛吸附性能良好,有可能用于工业生产。我们选择了价格较便宜的4A型分子筛进行了一系列吸附氨实验。实验结果指出,4A型分子筛在分子筛塔入口处气体中氨含量为2-3%时,饱和吸附容量为9-10%,破过吸附容量约为7-8%,用氢气置换再生时,分子筛的劣化度约为2-4%,减压或加热再生将会降低分子筛的劣化度,提高其吸附氨能力。生产时可考虑用两个分子筛塔切换再生使用。实验中还做了三种粘土合成分子筛的吸附氨试验,结果尚不够稳定,有待进一步研究。并对郑州化肥厂现场气进行了实测,分子筛破过吸附容量为7-8%。以上是在常压下进行的初步实验数据,一般高压下吸附剂吸附物质的量均增加,关于高压下分子筛吸附氨的情况,有待进一步做高压系统实验。